

パーマ液による染色布の変退色に関する研究

瀬口 和義*, 森瀬 宏美, 壺坂 佳嗣

(武庫川女子大学家政学部被服学科)

Studies on Color—deteriorating Phenomena by Permanent Wave Reagents.

Kazuyoshi Seguchi*, Hiromi Morise, and Yoshitsugu Tsubosaka

Department of Textile Science

Mukogawa Women's University, Nishinomiya 663

Color—deteriorating or color—fading phenomena on fabrics by incidentally adhered permanent wave reagent (I and II) were investigated from action of the reagents to 14 types of dye solutions on basis of the absorbance measurements at 40°C, from spot tests of the reagents on 240 commercial fabrics samples, and from the dry cleaning treatment of the spotted samples; Color—deterioration on the spotted samples was judged visually under fluorescent or natural lights.

By the addition of the reagents, the slow fading or deterioration was observed in some dye solutions. On the contrary, the color—deterioration on the fabrics proceeded furthermore slowly at room temperature in the most of the cases, but accelerated at higher temperature near 150°C in the press—finishing process after dry cleaning.

It was estimated that thioglycolic acid in the reagent I and sodium bromate in the reagent II participated in the color—fading in mode of reductive and oxidative actions, respectively.

1. 緒 言

消費生活センター等へ持ち込まれるクレームの中で、クリーニングによる事故が最近目立ってきている。その中に、セーターの衿ぐりなどの一部が変退色しているものがある(写真1)。その原因を追求してみると、美容院や家庭で誤って付着したパーマ液であるといわれている¹。しかし、パーマ液が付着した時点では変色せずに、特にクリーニングに出した後など相当期間放置後に事故が発生することなど、その原因について必ずしも明確にされていない。本研究では、これらのパーマ液によるとみられる変退色現象について原因究明の検討を行った。

本研究を始める前に兵庫県の美容組合の御指導で、

兵庫県の美容院で最も多く使用されているパーマ液を推奨して頂き、これを本研究において用いることにした。

衣料品のパーマ液による変退色に、影響を及ぼす原因として、パーマ液中の成分の作用はもとより、繊維の性質、染料の構造、布表面の加工、その他日光、酸化窒素ガスなど環境の影響が考えられるが、本研究では特に染料、繊維に注目し、この面からの検討を行った。まず最初にパーマ液の分析を行い、次に染料溶液、市販布、白布のパーマ液による影響を調べ、次により実際的な観点から、パーマ液をスポットした市販布を、ドライクリーニング工程に入れ、変退色が起こる場合どの工程で起こるかについても検討を加えた。その結果、若干の知見を得ることができた。

* 環境化学研究室

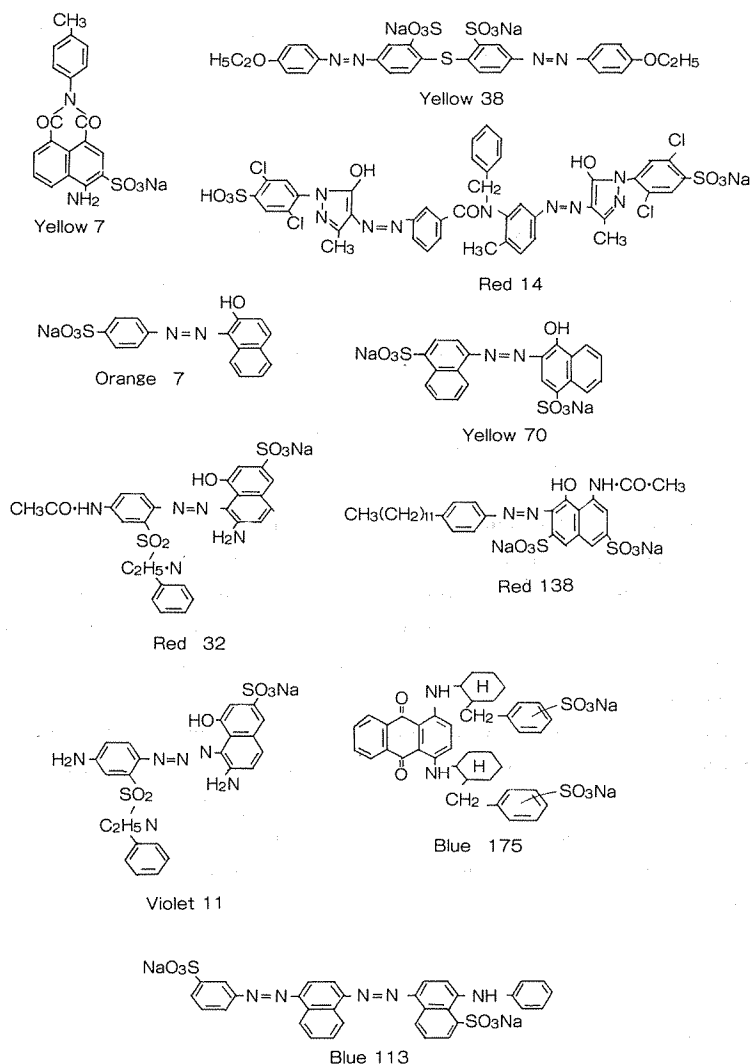


Fig. 1 Structure of used dyes.

(Lanyl Geen G is a metal complex dye, and C. I. Fluorescent Brightening Agents (84, 86, 90) are stilbene derivatives.)

2. 実験方法

2-1 パーマ液と成分の定性、定量

パーマ液はヘレンカーチスジャパン株式会社のヘレンカーチス・スアープサロンウェーブⅠの第1剤と第2剤を用いた。今後これをパーマ液第1剤、パーマ液第2剤と称する。パーマ液第1剤中のチオグリコール酸、パーマ液第2剤中の臭素酸ナトリウムの定量はそれぞれ JIS-K 8630、K 8530 によるヨードメトリ法に準じて行った。

パーマ液第1剤、第2剤をそれぞれ100倍希釈し、Epton 法、ブロムフェノールブルー試験、アンモニウムコバルトチオシアンート試験、ヨードカリ試験、リンモリブデン酸試験の5つの方法により、パーマ液中に含まれる界面活性剤のイオンの性質を調べた⁴。

パーマ液の液性は2種類の pH 試験紙 (BTB、万能) によって判定した。

2-2 染料と試薬

酸性染料 (11種) と蛍光増白剤 (3種) を用いた。C. I. Acid (Yellow 7, Yellow 38, Yellow 70, Orange

7, Red 14, Red 32, Red 138, Violet 11, Blue 113, Blue 175), Lanyl Green G (含金属酸性染料)、C. I. Fluorescent Brightening Agent (84, 86, 90) である。これらの構造式を Fig. 1 に示す。試薬としてのチオグリコール酸、臭素酸ナトリウムは市販品 (ナカライテスク) をそのまま使用した。

2-3 染料溶液のパーマ液による退色

パーマ液第1剤と第2剤の50倍希釈液を用いた (原液は乳化のためいずれも白濁しており、吸光度の測定が不可能であるため希釈する必要がある)。比較のためパーマ液の主成分である試薬チオグリコール酸4.48%液 (パーマ液第1剤の原液中の含量と同濃度) と0.0896%液 (パーマ液第1剤の50倍希釈液中の含量と同濃度)、試薬臭素酸ナトリウム7.63%液 (パーマ液第2剤の使用時の含量と同濃度; 第2剤はパーマ液として使用する際には、2倍希釈液を用いる) と0.0896%液 (パーマ液第2剤の50倍希釈液中の含量と同濃度) も合わせて検討した。

染料溶液 6 ml に上記で調整した溶液 1 ml を加え、40

℃に恒温し、染料の退色を適宜島津UV-202スペクトロメーターにより、吸光度の変化を測定した。なお、染料濃度は染料の λ_{\max} における初期吸光度が0.7-0.8になるように調整した。また試薬を加えた時点での λ_{\max} における吸光度を1.0として、時間変化に伴う吸光度の相対変化を求めた。

2-4 市販布及び白布のパーマ液による変退色

- 1) 供試試料: 無作為に選んだ市販品布240枚とJIS染色堅牢度試験用添付白布7種 (綿, 毛, 絹, アセテート, ナイロン, ポリエステル, アクリル) を用いた。
- 2) 試薬: パーマ液第1剤と、パーマ液第2剤の2倍希釈液を用いた。
- 3) 市販布の繊維鑑別と染料鑑別: 繊維の鑑別は赤外吸収スペクトル法 (Shimadzu IR-27G) [KBr錠剤法], 及び溶解法により行った。染料の鑑別はJIS規格に従って行った。
- 4) 市販布のパーマ液による変化 (スポットテスト) :

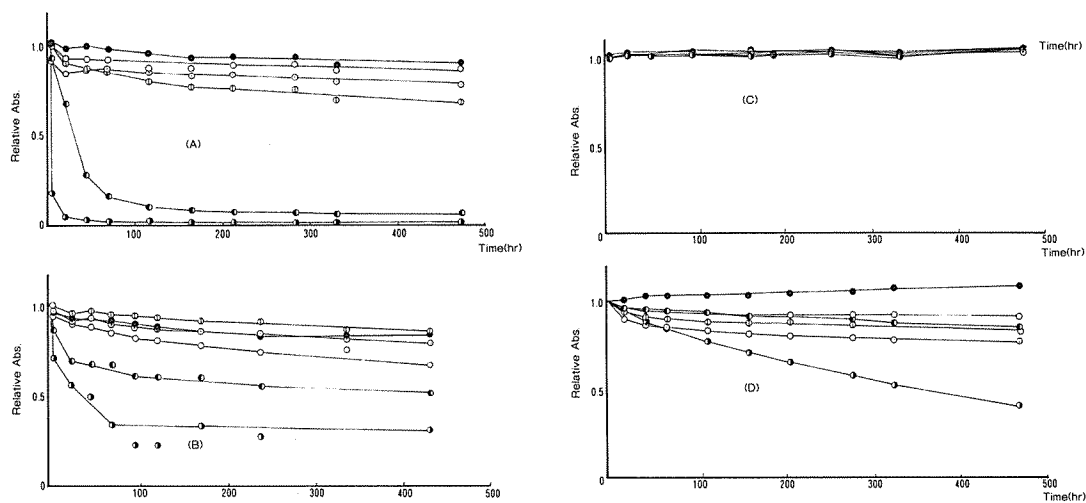


Fig. 2 Color-fading of dyes by permanent wave reagents.

(A) Acid Blue 113, (B) Lanyl Green G, (C) Acid Yellow 7, (D) Acid Violet 11.

●; Permanent wave reagent I (1/50), ○; Permanent wave reagent II (1/50), ⊙; Thioglycolic acid 4.48%, ⊖; Thioglycolic acid 0.0896%, ⊕; Sodium bromate 7.63%, ⊗; Sodium bromate 0.305%

a) 試料に一定量 (0.1–0.2ml) のパーマ液第 1 剤, 第 2 剤を別個にスポットし, 風乾して経時変化 (8 カ月) を調べた。観察は蛍光ランプ照明下 (ブラックライト) と自然光下で肉眼判定した。またスポット後, 一定期間経過後 (6 カ月), ドライクリーニングし同様の観察を行った。

b) a) によりスポット部分の変退色が著しいものについて, 新たに 23 種選び (5 cm × 5 cm), パーマ液を (0.1–0.2ml) スポット, 風乾後, 1 日放置して通常のドライクリーニング工程にいれ, 変退色が起こる工程を調べた。

[ドライクリーニングの方法]

使用機械: 三菱パーマック 20, 使用溶剤: パークロールエチレン (1% ノニオン, アニオンチャージ), エステルネットを使用, 洗浄工程: 7 分洗浄, 3 分脱液, 乾燥工程: 60℃ で 15 分乾燥, 仕上工程: 150℃ で 1 分湿熱プレス。

5) 白布のパーマ液による変化: 試料をパーマ液第 1 剤及び第 2 剤の希釈液に 5 分間浸し余分な液は落とし, 風乾し, 80℃ で 30 分アイロンで熱処理をした。この試料と, 原布を石ケンで洗浄後パーマ液をスポットし風乾後, UV-202 に付属した積分球により反射率の変化を調べた。

3. 結果と考察

3-1 パーマ液の成分

パーマ液中の主成分の定量に関しては, 測定値を (各 5 回) 平均して求めた結果, パーマ液第 1 剤中のチオグリコール酸の含量は 4.48%, 第 2 剤中の臭素酸ナトリウムの含量は 15.25% であった。この値はパーマ液の表示量 (チオグリコール酸 4.45%, 臭素酸ナトリウム 15.00%) とほとんど一致した。また, 実験の部記載の 5 種の方法によりパーマ液中の界面活性剤のイオンの性質を調べた結果, パーマ液第 1 剤にはアニオン界面活性剤, 第 2 剤にはアニオンと非イオン界面活性剤を含有していることがわかった。パーマ液の pH は, 第 1 剤では pH 9, 第 2 剤では pH 5 であった。

これらの実験結果を基にして, 以下の検討を行った。

3-2 染料液のパーマ液による退色

Fig. 2 にパーマ液及び試薬から調整したチオグリコール酸液, 臭素酸ナトリウム溶液による各種染料溶液の吸光度の時間変化についての一部の結果を示した。パーマ液が乳化しているため, パーマ液を 50 倍希釈して用いざるを得なかったため, パーマ液そのものではその退色は一層促進されると思われる。事実比較のために用いたパーマ液の主成分であるチオグリコール酸, 臭素酸ナトリウムを用いると, その退色は著しく促進された。これらの結果から染料はパーマ液によりその程度は異なるが退色する可能性があることがわかる。退色の速さは, 例えば 4.48% チオグリコール酸添加の場合, Acid Yellow 38 > Acid Blue 113 >

Table 1 Classification of fibers and dyes of commercial fabrics

(1) Classification of fibers			(2) Classification of dyes		
fiber	No. of cases (%)		dye	No. of cases (%)	
cotton	17	7.1	pigment	5	2.1
rayon	17	7.1	reactive	34	14.2
wool	64	26.7	disperse	113	47.1
silk	8	3.3	acid	19	7.9
acetate	27	11.9	metal complex	38	15.8
triacetate	16	6.7	mordant acid	7	2.9
polyester	73	30.4	basic	11	4.6
acrylic	11	4.6	vat	2	0.8
others	7	2.9	others	11	4.6
total	240	100%	total	240	100%

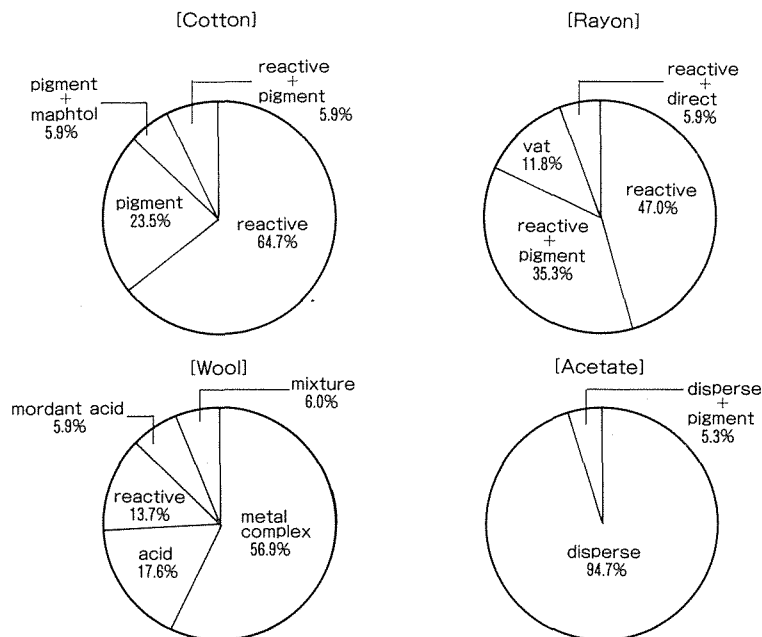


Fig. 3 Percentage of generic class of dyes on fibers used.

(All poylester and all acrylic fibers were dyed with disperse and basic dyes, respectively. Silk was dyed with acid dye in 86% and with metal complex dye in 14%.)

Acid Orange 7 > Lanly Green G > Acid Blue 175 > Acid Red 138 > Acid Red 14 > Acid Violet 11 > Acid Yellow 70 > Acid Red 32 > Acid Yellow 7 であった。臭素酸ナトリウムに対しては、各染料とも比較的安定であったが、Acid Violet 11, Lanly Green G, Acid Blue 113 が退色を受けやすい傾向がみられた。これらの結果について特徴的なことを挙げると次のようになる。

(1) 染料によって各試薬による退色挙動が著しく異なり、容易に退色するものと、かなりの抵抗性を示すものとに2分される。これらの退色挙動は染料に対するチオグリコール酸と臭素酸ナトリウムのそれぞれ還元剤、酸化剤としての作用によることは疑いない。染料の構造により、酸化還元を受けにくい原子団を有するもの、または酸化還元を受けやすい原子団が他の原子団で立体的に保護されているものでは退色が遅いのではないかと考えられるが、究極的には染料の酸化還元電位から解釈する必要がある。

(2) 試薬によって異なる退色挙動を示す。パーマ液では第2剤の方が、逆にその主成分では、はるかにチオグリコール酸の方が退色しやすい傾向がある。パーマ液と主成分の比較では主成分の方が、いずれも退色さ

せやすいことがわかった。この理由としては、チオグリコール酸と臭素酸ナトリウムのそれぞれ還元剤、酸化剤としての染料に対する作用の違いだけでなく、パーマ液に含まれる界面活性剤や油脂分がチオグリコール酸や臭素酸ナトリウムの反応性を緩和する作用が考えられ、パーマ液と主成分では逆の傾向を示す場合もあるものと考えている。

また、染料によっては吸収スペクトルの λ_{max} が変化するものもある (Acid Blue 113, 蛍光増白剤)。これは試薬の添加により染料溶液の pH が酸側またはアルカリ側に片寄ることにより、吸収スペクトルが短波長または長波長シフトすると考えられ、pH の影響を受けやすい構造を持つ染料においては、パーマ液の添加により単に染料を退色させるだけでなく、変色を起こす可能性もあることが示唆される。

含金属酸性染料である Lanly Green G においては試薬の添加により濃緑色の沈殿を生じたが、これは試薬の添加により、金属が硫化物となって析出したものと考えられる。

また蛍光増白剤についてみると、他の染料に比べて特に退色が早いという傾向はないが、全ての蛍光増白剤溶液において、チオグリコール酸添加浴で黄沈殿を

生じた。これはチオグリコール酸のpHが2-3とい
うかなりの酸性であるために、蛍光増白剤の沈殿が起
きたものと推定している。

3-3 市販布の繊維と染料の鑑別

無作為に選んだ市販布の各繊維鑑別と染料鑑別の結
果を集計すると Table 1, Fig. 3 のようになった。繊維
ではポリエステル及び羊毛が、染料では分散染料が圧
倒的に多いのが特徴的であった。また繊維を染色して
いる染料は繊維により、ほぼ固定しており、大部分の
場合には1種類、多くても2種類の染顔料部属によっ
て染色されていた。

3-4 市販布のパーマ液による経時変化

市販布においての実験結果を放置期間と共に変退色
した割合を Fig. 4 及び Fig. 5 に示した。

これらの図からわかるように市販布においてはパー
マ液により変退色現象が起こるが、それらはパーマ液
により直ちに变色する場合から、かなりの長期間にわ
たりゆっくりと变色する場合まである。直ちに变色す
るものは極一部で、その他のものは10週間くらいの長
期間経過した後、始めて変退色現象が認められ始める
(写真2の中央)。これは緒言で述べたように、この種
の事故が長期間放置後に現れることと対応しているよ
うに思える。試料の市販布の約25%は全く変退色が認
められなかったが、それらのほとんどは化学繊維で占
められていた。

また肉眼的に観察した変退色現象は、黄変、褐変、
濃色化、淡色化、退色など様々であり、綿、レーヨン
では第1剤処理により黄変が、第2剤処理により淡色
化と退色が、絹、羊毛では第1剤処理により黄変と濃
色化が、第2剤処理により黄褐変と濃色化が、アセ
テートでは第2剤処理により淡色化が、ポリエステ
ル、アクリルでは第1剤処理により黄変が顕著に見ら
れた。

これらの変退色現象の起こる原因は、黄変現象にお
いては、蛍光増白剤が黄変したと考えられ、淡色化、
退色現象においては染料溶液での実験同様、染料が
パーマ液第1剤の主成分であるチオグリコール酸や
パーマ液第2剤の主成分である臭素酸ナトリウムによ
り、それぞれ還元作用、酸化作用を受けたためと考え
られる。また褐変、濃色化現象は主に染料では含金属
酸性染料、酸性染料、繊維では羊毛、絹に多くみられ
ることから、パーマ液-繊維-染料の三者になんらか
の相互作用が考えられるが、推測の域を出ない。

また繊維、染料部属により若干異なった傾向を示し
た。パーマ液第1剤では反応染料(56%)、第2剤では

含金属酸性染料(76%)、反応染料(71%)、酸性染料
(61%)が大きな変退色割合を示した。これらのこと
は先に述べたことや染料溶液での実験同様、パーマ液
の主成分であるチオグリコール酸、臭素酸ナトリウム
による還元作用、酸化作用に対する染料の鋭敏度に関
係していると考えられる。また繊維においては比較的
天然繊維に変退色が多く、第1剤処理では綿(変退色

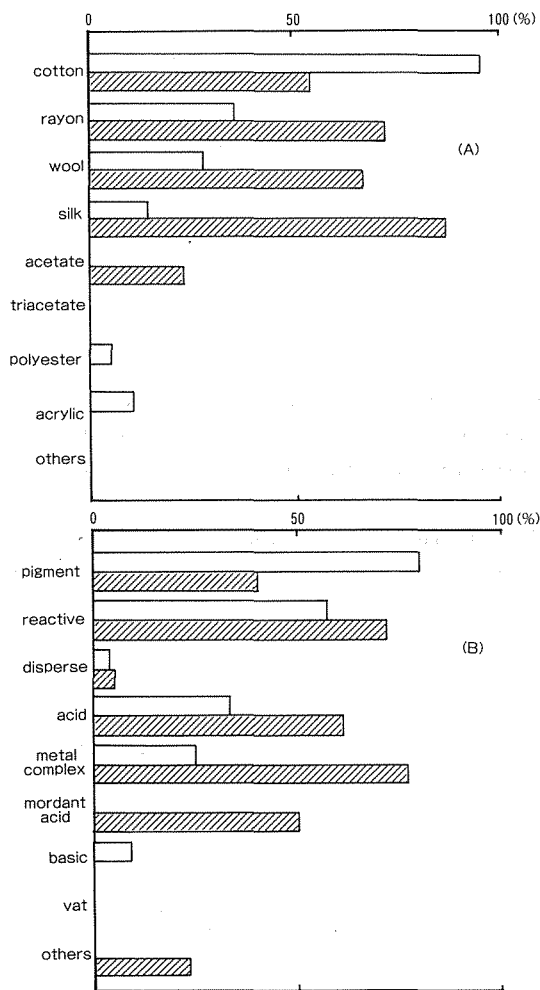


Fig. 4 Color-deteriorating percentages of commercial fabrics by permanent wave reagents.

□ ; reagent I ▨ ; reagent II

(A) In relation to fiber class.

(B) In relation to dyes class.



Photo 1 Deterioration of collar part in blouse.

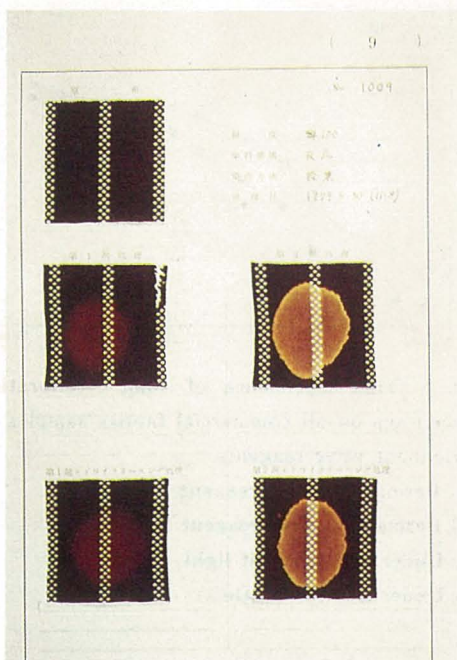


Photo 2 Spot test and dry cleaning treatment of commercial fabrics.

Left top; Original sample fabrics (cotton 100%) printed with reactive dye.

Left middle; Spotted with reagent I and left for six months.

Right middle; Spotted with reagent II and left for six months.

Left bottom; Dry cleaning treatment after spotting reagent I.

Right bottom; Dry cleaning treatment after spotting reagent II.

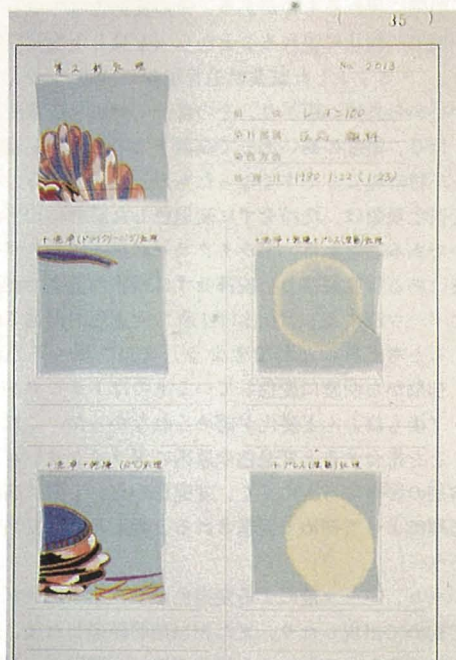


Photo 3 Spot test and finishing process of commercial fabrics.

Left top; Sample fabrics (Rayon 100%, dyed with reactive dye and pigment resin) spotted with reagent II.

Left middle; Dry cleaning treatment after spotting reagent II.

Left bottom; Dry cleaning plus tumble drying (60°C) after spotting reagent II.

Right middle; Dry cleaning, tumble drying plus press finishing (150°C) after spotting reagent II.

Right bottom; Press finishing (150°C) after spotting reagent II.

の割合94%), 第2剤処理ではレーヨン (71%), 羊毛 (67%), 綿 (53%), 絹 (86%) が変退色しやすく, 化学繊維には一般に変退色現象は起こりにくく, 第1剤処理ではアセテート, トリアセテート, 第2剤処理ではトリアセテート, ポリエステル, アクリルには, 明確な変退色現象は見られなかった. これは繊維の疎水性と, 水溶性パーマ液の繊維への浸透性に関連すると考えられよう.

次にパーマ液をスポットした市販布を実際のドライクリーニング工程で処理した結果を見ると, 洗浄, 60℃乾燥工程ではほとんどスポット処理のみのものと変わらないが, 150℃プレス工程になると, 初めて変退色が明確に現れるものがある. その変退色はスポットの外輪部に輪状に現れることから (写真2下段及び写真3), スポットした試薬が毛管現象によりスポットの中心から外周へ広がり, その部分のパーマ液濃度が高くなり, 濃度の高い部分で高温下での処理で変退色現象が特に起こりやすくなったものと推察される. その変退色現象は, 洗浄せずに変退色した試料に比べわずかであることから, ドライクリーニングによりパーマ液はある程度脱落し, 脱落せずに繊維内部まで浸透したパーマ液により, 仕上げ工程で変退色が促進されていると考えることができよう. またスポット点着後, 初期から明確に変色しているものはドライクリーニング後もほとんど変化が認められなかった. これらのことを総合すると変退色の原因にドライクリーニング溶剤の影響は考えにくく, 変退色の遅いものは高湿熱処理によって初めて促進されると考えるのが妥当であろう.

つまり, パーマ液による変退色が, クリーニング工程で初めて出現したり, また相当期間経過した後, 変退色が認められるといった緒言で述べた原因が, 温度の効果によるものとしたなら, パーマ液が付着した後相当長期間放置後に変退色現象が起きるといったことが合理的に説明できそうである.

3-5 白布のパーマ液による変化

この実験においてはパーマ液第1剤そのものが淡黄色の着色しているため, パーマ液による繊維の変化を充分に見極めることはできにくかったが, パーマ液が浸透しやすい天然繊維に若干の変化がみられ, なかでもpHや酸化還元を受けやすい羊毛, 絹においては, パーマ液により膨潤しアミノ酸残基 (例えば, シスチンやヒスチジンなど) などの繊維自身の構造が影響を受け, これが変色の原因になり得る可能性が指摘できよう.

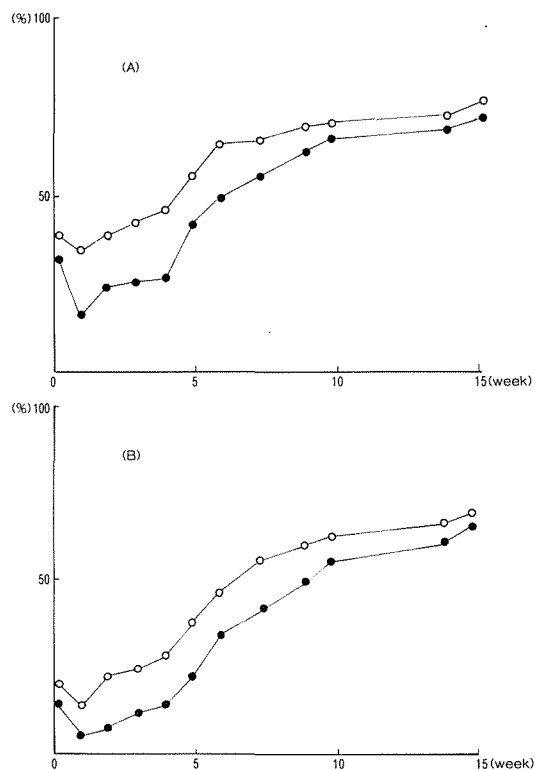


Fig. 5 Time-dependence of color-deteriorating percentage on all commercial fabrics samples by permanent wave reagents.

(A) Permanent wave reagent I.

(B) Permanent wave reagent II.

○; Under a fluorescent light,

●; Under a natural light.

4. 総 括

この方面の研究はきわめて少ないため, どのような反応や現象が起こるのか予測が困難である. またこの問題には各種要因が含まれ, 互に関連し合っている可能性もあることから, 初歩的な段階からこの研究を始めたが, その結果変退色の傾向を含め, 若干の知見が得られた.

1) パーマ液により, 染料は明らかに変退色し, その退色挙動は試薬, 染料, 繊維により著しく異なる.

2) パーマ液では第1剤に比べ, 第2剤の方が変退色現象を起こしやすい. この理由として, パーマ液中の主成分の作用の違い (第1剤中のチオグリコール酸の還元作用, 第2剤中の臭素酸ナトリウムの酸化作用),

パーマ液中に含まれる界面活性剤の作用の違いなどが挙げられる。

3) 染料の変退色傾向が異なる理由は染料の構造に起因すると考えられ、市販布においては反応染料、含金属酸性染料、酸性染料によって染色されているものに退色現象が多く現れた。

4) 繊維においては天然繊維に退色現象が多く現れ、合成繊維には少なかった。これはパーマ液への繊維への浸透性から理解した。

5) 市販布においては布表面の加工、例えば蛍光増白剤の変質によっても退色現象が起こる。特に蛍光増白剤は酸により黄沈殿を生ずるので、それにより布の黄変現象が起こる場合もある。

6) ドライクリーニングにより退色が起こる場合には、潜在していた退色原因がドライクリーニングの仕上げ工程（150℃湿熱プレス）により促進されて顕在化する。

7) ドライクリーニングにより、パーマ液はある程度脱落するので、パーマ液が誤って付着した場合、退色が起こる前に速やかにドライクリーニングすれば小さな事故で済むといえる。また、既に退色してしまったものについては、ドライクリーニングしても回復しない。

以上のような知見が得られたが、本研究はまだ緒についたばかりであり、範囲も広いため、興味ある現象についての今後のより深い研究が望まれる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、ご指導頂きました兵庫県美容組合及び、ドライクリーニングをして頂きました通産検査所神戸支所の方々に感謝致します。

文 献

1. 繊維製品品質管理士会編「繊維製品の苦情処理技術ガイド」日本衣料管理協会、1988、p.96
2. 瀬口：「加工剤分析」、1989、p.19（武庫川女子大学）

（1989年9月27日受理）